



REC'D 22 AUG 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 MARS 2003**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPYINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLESIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75009 PARIS cedex 09
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint-Piersbourg
75000 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 542 W / 20099

RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX REMISE DES PIÈCES : 18 JUL. 2002 DATE : 18 JUL. 2002 LIEU : INPI N° D'ENREGISTREMENT : 02 09 083 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI : DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI : 18 JUL. 2002		RESERVÉ À L'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON SUR SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) : 84230			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>		Cochez l'une des 4 cases suivantes N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale : EASTMAN KODAK COMPANY Prénoms : Forme juridique : N° SIREN : Code APE-NAF : Adresse : Rue : 343 State Street Code postal et ville : ROCHESTER, New York 14650-2201 Pays : Etats-Unis d'Amérique Nationalité : N° de téléphone (facultatif) : N° de télécopie (facultatif) : Adresse électronique (facultatif) :		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	


**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 3/2

RÉGIME DE 5 BREVETS L'INPI N° D'ENREGISTREMENT 0209083 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DÉPOSÉ À L'INPI (IN 540 W / 26089)	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		84230	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		HONORE	
Prénom		Anne-Claire	
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		03 85 99 71 43	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		03 85 99 10 11	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous
15 pression ($3 \cdot 10^5$ Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que
20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent
25 ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.
30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses
5 ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il
10 pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation
15 de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

20 Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés
25 suivantes : une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées.
30 Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une

couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par DuPont ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au

moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels :

les figures 1 à 3 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate utilisés à titre comparatif et
5 utilisés dans la présente invention,

les figures 4 à 11 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet
10 d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester, de polyméthylmétaacrylate, d'acétate de cellulose, ou de polychlorure de vinyle, et tout autre matière appropriée. Le support utilisé dans l'invention peut également être en
15 papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated Paper (RC Paper) et est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du
20 support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être la gélatine ou le polyvinyle alcool. La gélatine est celle
25 utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyle alcool chez Nippon Gohsei,
30 ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le
10 rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Selon un mode de réalisation, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié peut être formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes
20 d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

25 De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

30 On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de

silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être

compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en

5 faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate.

10 Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations

15 successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al

20 sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

25 Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente

30 invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration,

le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension.

L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale 200-600 cm^{-1} une bande large située à $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, le spectre Raman étant réalisé sur le polymère d'aluminosilicate obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

La présente invention concerne également la composition destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus. Pour réaliser cette composition, le liant hydrosoluble est dilué dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se

présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires. Lorsque le polymère d'aluminosilicate tel qu'obtenu ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous forme d'une poudre, cette poudre doit être très fine.

5 La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 100 et 200 μm à l'état humide. La composition
10 formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du support. Il est également possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre
15 décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants,
20 etc...

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 5 μm et 50 μm à l'état sec. Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une telle couche réceptrice d'encre présente une tenue des couleurs
25 dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

30 1) Préparation de différents aluminosilicates.

Exemple 1

On prépare un polymère d'aluminosilicate sous forme de sphères creuses selon le procédé décrit dans le brevet US-A-6 254 845.

On dissout de l'orthosilicate de sodium dans de l'eau purifiée pour
 5 obtenir 50 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. Séparément, on dissout de chlorure d'aluminium dans de l'eau purifiée pour obtenir 67,15 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. La solution de chlorure d'aluminium est mélangée à vitesse élevée avec la solution aqueuse d'orthosilicate de sodium. A ce stade, la concentration en aluminium est de $5,7 \times 10^{-2}$ mol/l. Le rapport molaire Al/Si est
 10 égal à 1,34. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. On obtient une suspension qui est filtrée en utilisant un filtre à membrane pour éliminer les sous-produits tels que le chlorure de sodium. On récupère le rétentat qui a adhéré au filtre, et on y ajoute 120 ml d'eau purifiée. Le mélange est dispersé par ultrasons pendant 1 heure puis chauffé pendant 5 jours à 80°C, lavé à l'eau
 15 purifiée, et séché aux conditions normales de température et de pression, puis lyophilisé. On obtient un polymère d'aluminosilicate sous forme de particules sphérique creuses. Ce polymère est identifié par sa signature ou spectre Raman représenté figure 1.

Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres
 20 Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par laser: 1064 nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir héli-cylindrique. Les échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car
 25 les matériaux utilisés dans la présente invention sont riches en eau et le spectre infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature Raman appartiennent à la même famille.

Exemple 2

30 A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $AlCl_3$, $6H_2O$, puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler

simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 60 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 18 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. La figure 2 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de poudre. Pour son utilisation dans la composition qui va constituer la couche réceptrice d'encre, la poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 3

On verse dans un réacteur en matière plastique (polypropylène) 100 l d'eau osmosée. On ajoute 4,53 moles d' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de

préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 90 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation, on ajoute au contenu du réacteur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. La figure 3 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé de préparation consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention.

Exemple 4

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 20 moles d'AlCl₃, 6H₂O, puis 4,5 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre, puis 11,1 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange très énergiquement. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 30 minutes jusqu'à obtenir un milieu limpide et homogène. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation, on ajoute au milieu réactionnel 60 moles de NaOH dissoutes dans 100 litres d'eau osmosée, et ceci en 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé de préparation consiste à ajouter 930 g de HCl 37% préalablement dilué 10 fois, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane

de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention.

5

- 2) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur les polymères d'aluminosilicates préparés selon les exemples 1 à 4, ainsi qu'une dispersion aqueuse d'alumine pyrogénée (CAB-O-SPERSE® PG003 commercialisé par Cabot), une solution aqueuse de silice colloïdale (Ludox™ TMA commercialisé par DuPont de Nemours), et de la boehmite (Disperal™ HP 14/2 commercialisé par Sasol).

15

Toutes les compositions sont obtenues en mélangeant:

15,22 g d'eau

3 g d'agent receveur (matière sèche)

4 g d'alcool polyvinylique.

Lorsque l'agent receveur est sous forme de poudre, il est nécessaire de broyer finement les particules au préalable.

20

- 3) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un inducteur un support du type Resin Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'inducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 2 au moyen d'un filmographe à spirale de 125 µm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher pendant 1 nuit à l'air ambiant (21°C).

25

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau I ci-dessous en précisant l'agent receveur utilisé dans la couche réceptrice d'encre:

30

Tableau I

Matériau	Agent receveur dans la couche réceptrice d'encre
Ex 5 (comp.)	Aluminosilicate préparé selon l'exemple 1
Ex 6 (inv.)	Aluminosilicate préparé selon l'exemple 2
Ex 7 (inv.)	Aluminosilicate préparé selon l'exemple 3
Ex 8 (inv.)	Aluminosilicate préparé selon l'exemple 4
Ex 9 (comp.)	CAB-O-SPERSE® PG003
Ex 10 (comp.)	Ludox™ TMA
Ex 11 (comp.)	Boehmite (Disperal™ HP 14/2)

4) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

5 Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre

10 Vannier-Photolec qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du densitomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs. Si les pertes de densité sont inférieures à 10%, pour toutes les couleurs, on considère que le matériau permet

15 d'obtenir une impression particulièrement stable.

La figure 4 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les quatre couleurs de la mire au bout d'une semaine pour les exemples 6 et 8, 9, 10. Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune.

20 On remarque que les matériaux selon l'invention présentent une bonne tenue des couleurs dans le temps par rapport aux matériaux contenant d'autres agents receveurs inorganiques disponibles sur le marché. En particulier, la

couleur magenta est beaucoup plus dégradée dans le cas des exemples comparatifs que pour les matériaux selon l'invention.

Les figures 5 à 9 représentent le pourcentage de perte de densité observé en fonction des densités originales pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 5, 6, 7, 9, et 11 respectivement. Là encore, les figures montrent clairement que les matériaux selon l'invention (Ex 6 et 7 correspondant aux figures 6 et 7) présentent une très bonne tenue des couleurs par rapport aux matériaux contenant des agents receveurs inorganiques disponibles sur le marché (Ex 5, 9 et 11) et sont quasiment stables pour toutes les couleurs. Par contre, on observe jusqu'à 90-95% de perte de densité pour la couleur magenta et jusqu'à 85-90% de perte de densité pour la couleur cyan pour les Exemples comparatifs 5 et 11 correspondant aux figures 5 et 9.

On reproduit les tests en utilisant une imprimante Epson 640 et l'encre Epson associée pour les matériaux des exemples 5 et 6. Les figures 10 et 11 représentent le pourcentage de perte de densité observé en fonction des densités originales pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour lesdits exemples 5 et 6 respectivement. Les couleurs du matériau selon l'invention (Fig. 11) sont quasiment stables alors que les couleurs cyan et magenta du matériau de l'exemple comparatif 5 perdent entre 30 et 40% de densité.

5) Mesure de la brillance

On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous:

Tableau II

Matériau	Brillance (%)
Ex 5 (comp.)	2
Ex 7 (inv.)	55
Ex 11 (comp.)	45

Les résultats du tableau II montrent que les matériaux selon la présente invention permettent d'obtenir un aspect brillant, recherché pour reproduire l'aspect brillant des photographies développées par un procédé argentique traditionnel.

REVENDEICATIONS

- 1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant
- 5 hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:
- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés
 - 10 d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
 - 15 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
 - c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).
- 20
- 2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, et de lithium.
- 25
- 3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes silanol utilisés pour préparer le polymère d'aluminosilicate sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.
- 30
- 4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

- 5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre $4,4 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ mol/l}$.
- 5 6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 2,3.
- 10 7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 3.
- 15 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 20 9 - Matériau selon la revendications 1, caractérisé en ce que le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les
- 25 alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.
- 30 10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un

halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

- 5 11 - Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 10 12 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.
- 13 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.
- 15 14 - Composition de couchage pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

- 11 - Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 12 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.
- 13 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.
- 14 - Composition de couchage pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

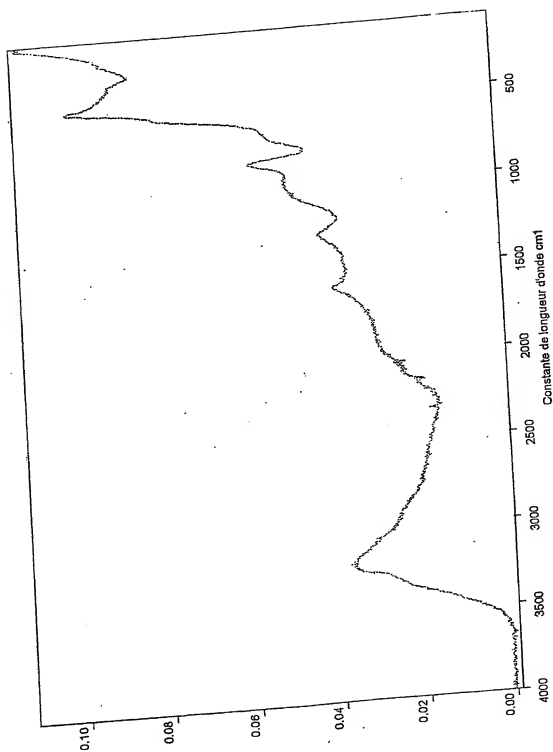


FIG. 1

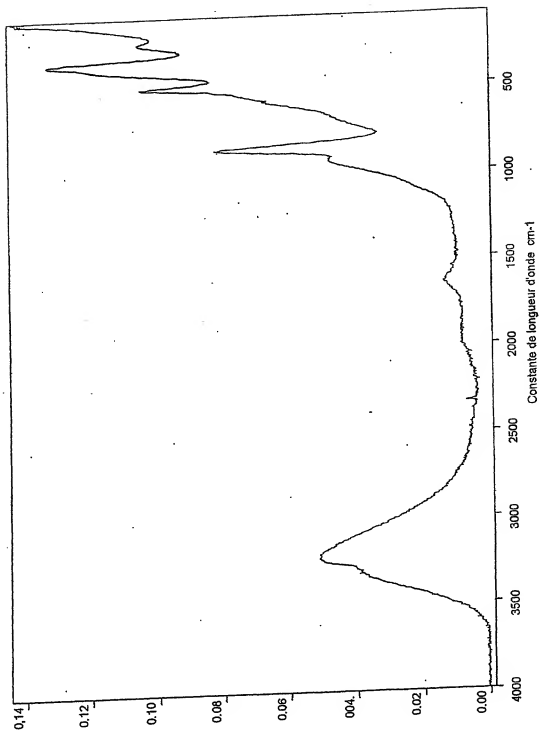


FIG. 2

3/6

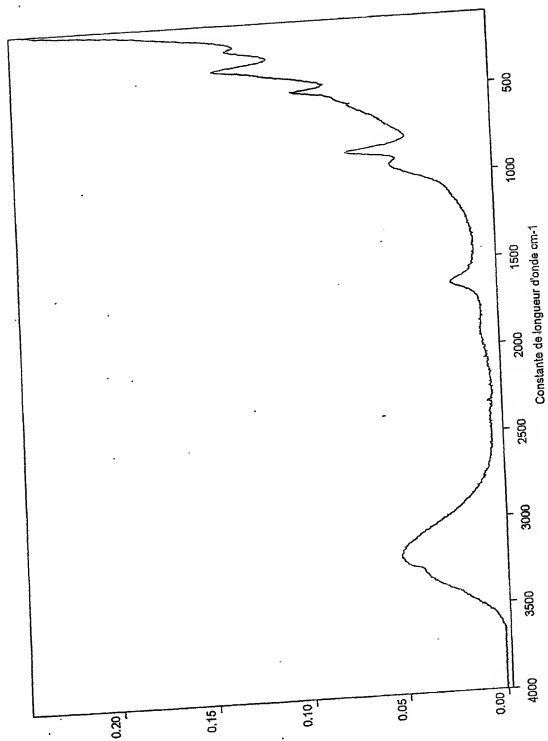


FIG. 3

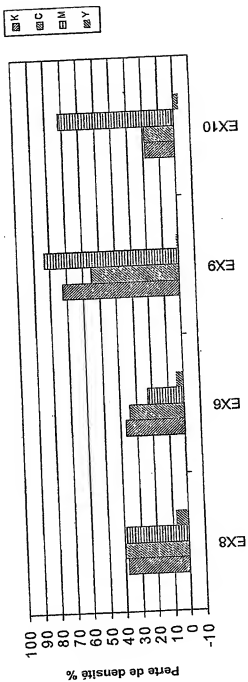


FIG. 4

FIG. 5

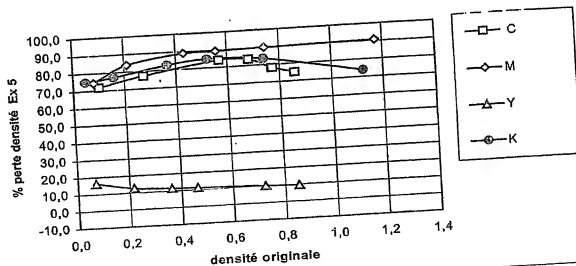
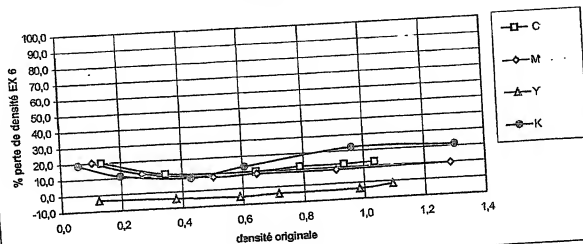


FIG. 6



6/8

FIG. 7

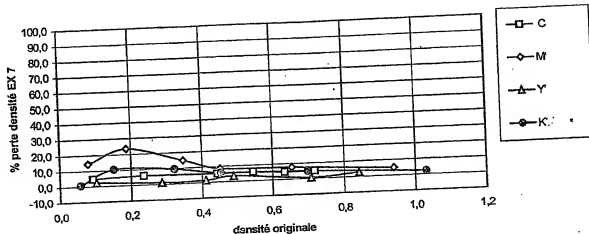


FIG. 8

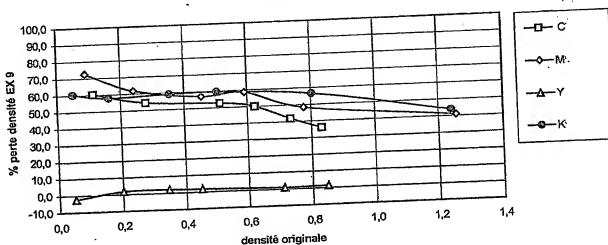


FIG. 9

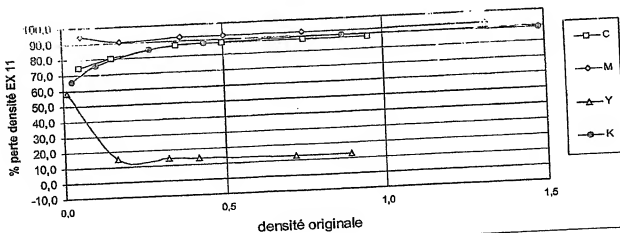


FIG. 10

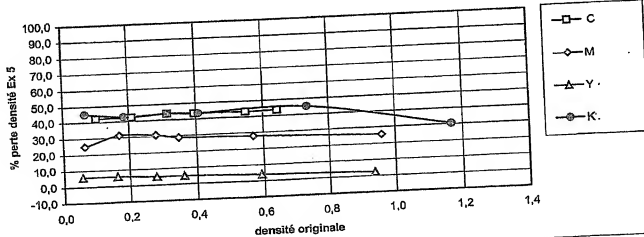
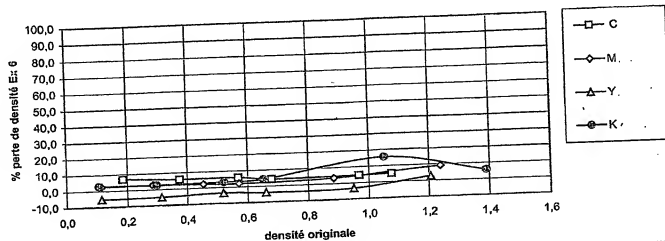


FIG. 11



reçu le 09/08/02



DÉPARTEMENT DES BREVETS

24-26, rue de Saint Pétersbourg
75390 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11.335*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° J../J..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 04/00/02

Vos références pour ce dossier (facultatif)		84230	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0208083	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
MATÉRIAU DESTINÉ À LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
EASTMAN KODAK COMPANY			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PONCELET	
Prénoms		Olivier, Jean, Christian	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 17 juillet 2002 Anne-Claire HONORE - Mandataire			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.